

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-287928  
 (43)Date of publication of application : 10.10.2003

(51)Int.Cl. G03G 9/087  
 G03G 9/08

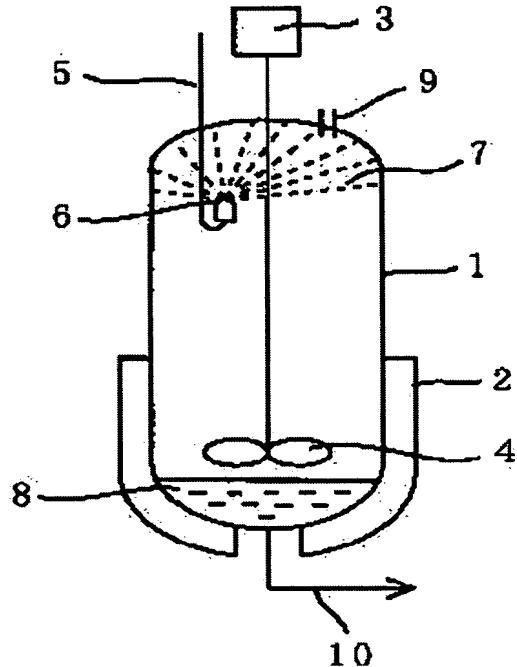
(21)Application number : 2002-091334 (71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD  
 (22)Date of filing : 28.03.2002 (72)Inventor : SENSUI KEITA  
 TAKASHIMA JUNICHI

## (54) METHOD FOR MANUFACTURING POLYMERIZATION TONER

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for manufacturing polymerization toner by which a polymerizable monomer composition dispersed in an aqueous dispersion medium can be stability polymerized in an industrial scale without decreasing the stability of polymerizable liquid drops of the composition, and moreover, occurrence of scales or aggregates in a polymerization tank can be significantly suppressed.

**SOLUTION:** Liquid drops of a polymerizable monomer composition containing at least a polymerizable monomer and a colorant are produced in a first aqueous dispersion medium (A) containing a dispersion stabilizer to prepare a first aqueous dispersion liquid (B) having dispersion of the liquid drops. The first aqueous dispersion liquid (B) is mixed with a second aqueous dispersion medium (C) containing 0.1 to 5 wt.% of a dispersion stabilizer to prepare a second aqueous dispersion liquid (D) containing the second aqueous dispersion medium (C) by 10 to 150 parts by weight with respect to 100 parts by weight of the polymerizable monomer in the first aqueous dispersion liquid (B). Then the liquid is subjected to polymerization in the polymerization tank.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.08.2004  
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]  
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
 [Date of final disposal for application]  
 [Patent number]  
 [Date of registration]  
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-287928

(P2003-287928A)

(43)公開日 平成15年10月10日(2003.10.10)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

G 0 3 G 9/087  
9/08

識別記号

3 1 1

F I

G 0 3 G 9/08

テマコト<sup>\*</sup>(参考)

3 1 1 2 H 0 0 5  
3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数 8 O.L (全 14 頁)

(21)出願番号

特願2002-91334(P2002-91334)

(22)出願日

平成14年3月28日(2002.3.28)

(71)出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 泉水 慶太

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72)発明者 高島 淳一

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(74)代理人 100093528

弁理士 西川 繁明

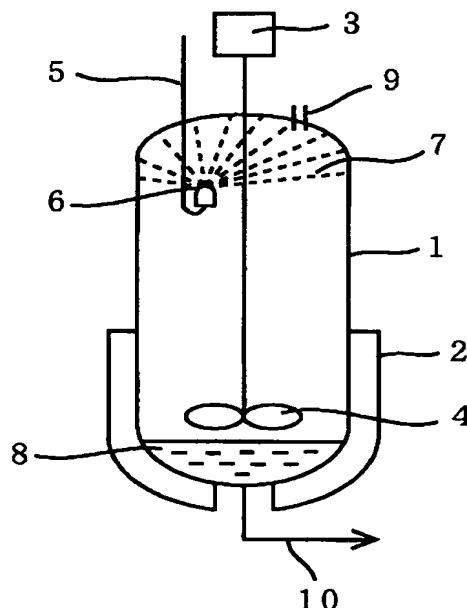
F ターム(参考) 2H005 AB06 AB07

(54)【発明の名称】 重合トナーの製造方法

(57)【要約】

【課題】 水系分散媒体中に分散させた重合性単量体組成物の液滴の安定性を損なうことなく、工業的規模で安定した重合操作が可能であり、しかも重合缶内でのスケールや凝集物の発生を顕著に抑制することができる重合トナーの製造方法を提供すること。

【解決手段】 分散安定剤を含有する第一水系分散媒体(A)中で、少なくとも重合性単量体と着色剤とを含有する重合性単量体組成物の液滴を形成し、該液滴が分散した第一水系分散液(B)を調製する。第一水系分散液(B)と0.1～5重量%の分散安定剤を含有する第二水系分散媒体(C)とを混合し、第一水系分散液(B)中の重合性単量体100重量部に対して、第二水系分散媒体(C)を10～150重量部の割合で含有する第二水系分散液(D)を調製する。次いで、重合缶内において、重合を行なう。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも重合性单量体と着色剤とを含有する重合性单量体組成物を、分散安定剤を含有する水系分散媒体中に液滴として分散させた後、重合開始剤により重合して着色重合体粒子を生成させる工程を含む重合トナーの製造方法において、(1) 分散安定剤を含有する第一水系分散媒体(A)中で、少なくとも重合性单量体と着色剤とを含有する重合性单量体組成物の液滴を形成し、該液滴が分散した第一水系分散液(B)を調製する工程1、(2) 第一水系分散液(B)と0.1～5重量%の分散安定剤を含有する第二水系分散媒体(C)とを混合し、第一水系分散液(B)中の重合性单量体100重量部に対して、第二水系分散媒体(C)を10～150重量部の割合で含有する第二水系分散液(D)を調製する工程2、及び(3) 重合缶内において、第二水系分散液(D)中に液滴として分散した重合性单量体組成物を、重合開始剤により重合して着色重合体粒子を生成させる工程3からなる一連の工程を含むことを特徴とする重合トナーの製造方法。

【請求項2】 工程2において、第一水系分散液(B)と第二水系分散媒体(C)とを混合して第二水系分散液(D)を調製した後、第二水系分散液(D)を重合缶内に投入する請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 工程2において、第一水系分散液(B)と第二水系分散媒体(C)とを重合缶内に投入することにより、重合缶内で第二水系分散液(D)を調製する請求項1記載の製造方法。

【請求項4】 第二水系分散液(C)を重合缶内に投入した後、第一水系分散液(B)を重合缶内に投入することにより、重合缶内で第二水系分散液(D)を調製する請求項3記載の製造方法。

【請求項5】 工程2において、第一水系分散液(B)と第二水系分散媒体(C)の一部とを混合して水系分散液(D1)を調製し、第二水系分散媒体(C)の残部を重合缶内に投入した後、該水系分散液(D1)を重合缶内に投入することにより、重合缶内で第二水系分散液(D)を調製する請求項1記載の製造方法。

【請求項6】 重合缶内に投入される第二水系分散媒体(C)の少なくとも一部を、重合缶の内壁、重合缶内の付帯機器、またはこれら両方に散布しながら重合缶内に入れる請求項3乃至5のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項7】 重合缶内に投入した第二水系分散媒体(C)の少なくとも一部を重合缶内の下部に溜めておいてから、第一水系分散液(B)または水系分散液(D1)を重合缶内に投入する請求項3乃至6のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項8】 工程3の後、重合缶内にシェル形成用重合性单量体を投入して、さらに重合を継続することにより、着色重合体粒子が重合体層により被覆されたコア・

シェル型構造を有する重合体粒子を生成させる工程4が付加されている請求項1記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真方式により画像を形成する印刷機や複写機などで使用する重合トナーの製造方法に関し、さらに詳しくは、水系分散媒体中に分散させた重合性单量体組成物の液滴の安定性を損なうことなく、工業的規模で安定した重合操作が可能であり、しかも重合缶内でのスケールや凝集物の発生を顕著に抑制することができる重合トナーの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子写真装置や静電印刷装置などの画像形成装置において、静電潜像を現像するための現像剤として静電荷像現像用トナー（以下、「トナー」と略記）が用いられている。トナーとしては、一般に、結着樹脂中に着色剤や帶電制御剤、離型剤などの添加剤成分を分散させた着色粒子が用いられている。

20 【0003】従来、トナーとしては、熱可塑性樹脂に着色剤とその他の添加剤を溶融混合した樹脂組成物を粉碎し、分級して得られた粉碎トナーが主流であったが、近年では、粒径の制御が容易で、粉碎や分級などの煩雑な工程の省略が可能であり、画質も良好な重合トナーが広く用いられるようになっている。

【0004】重合トナーは、一般に、少なくとも重合性单量体と着色剤とを含有する重合性单量体組成物を、分散安定剤を含有する水系分散媒体中に投入し、高剪断力を有する攪拌装置を用いて分散して、該重合性单量体組成物の液滴を形成した後、重合開始剤を用いて重合する方法により製造されている。

【0005】工業的規模で重合トナーを製造する場合、一般に、別の容器や混合装置内で、分散安定剤を含有する水系分散媒体中に重合性单量体組成物の液滴が分散した水系分散液を調製した後、該水系分散液を重合缶（即ち、重合反応器）内に投入して、重合反応を行っている。その理由は、重合缶内で重合性单量体組成物の液滴を含有する水系分散液を調製し、そのまま同じ重合缶内で重合を行なうと、多量のスケールや粗大粒子が生成しやすいためである。

【0006】近年、電子写真方式の画像形成装置において、高画質化、印字速度の高速化、カラー化、省エネルギー化、低コスト化、小型化などの要求が高まっており、これらの要求に対応するために、重合トナーについても様々な改良が求められるに至っている。より具体的には、(1)画像の高精細化のために、重合トナーの粒径を10μm以下、さらには9μm以下の小粒径にすること、(2)現像性や転写性を向上させるために、重合トナーの球形度を高め、かつ、その粒度分布をシャープにすること、(3)印字速度の高速化、カラー化、省エネルギー化

一化などのために、重合トナーの定着温度を低下させること、(4)重合トナーの製造装置を大型化することなどが改良手段の主流となっている。

【0007】ところが、このような重合トナーの改良手段を採用すると、重合トナーの重合反応系が不安定になりやすい。例えば、小粒径の重合トナーを製造するには、水系分散媒体中で重合性单量体組成物の液滴を形成する際、該液滴を小粒径化しなければならないが、該液滴の粒径が小さくなるほど、該液滴を含有する水系分散液の粘度が増大して、不安定化しやすくなる。

【0008】また、重合トナーの定着温度を下げるためには、重合性单量体組成物中に離型剤を通常より多く入れると、重合性单量体組成物の液滴が不安定になりやすい。さらに、重合トナーのカラー化のために着色剤として使用する各種顔料は、親水性が高く、カーボンブラックに比較して、重合性单量体への分散性が悪い。顔料の分散性を改善するために、分散助剤を添加することがある。このような親水性の高い顔料や分散助剤の添加により、重合性单量体組成物の液滴が不安定になりやすい。

【0009】このように、重合性单量体組成物の微小な液滴を含有する水系分散液は、それ自体で非常に不安定化しやすいものとなっている。不安定な液滴を含有する水系分散液中では、液滴同士の合一、液滴の破壊などが起こりやすい。また、水系分散液の重合缶内への投入時に、重合缶内壁などへの液滴の付着が生じやすい。

【0010】それに加えて、重合トナーを量産するためには重合缶を大型化すると、重合性单量体の液滴が分散した水系分散液を重合缶の上部から重合缶内に投入したとき、落差が大きいため、該水系分散液が重合缶の底部などに激突して、液滴がさらに不安定化しやすい。水系分散液の投入時の落下による衝撃によって、重合缶内では、重合性单量体組成物からなる液滴同士の合一、液滴の破壊、缶壁への液滴の付着などの様々な不都合な現象が起こりやすい。

【0011】その結果、小粒径で、球形度が高く、粒径分布がシャープな重合トナーを得ることが困難になる。重合トナーの粒径分布がブロードとなったり、その形状が球形ではなく、異形化(不定形化)すると、現像性や転写性などが悪化する。さらに、重合缶の内壁や攪拌装置などにスケールが付着したり、缶底に凝集物が生成しやすくなる。スケールや凝集物の増大は、重合トナーの収率を低下させるだけではなく、重合トナーへの異物の混入など問題を引き起す。缶壁へのスケールの付着は、重合缶の熱伝達係数を低下させるため、重合温度の制御を困難にしたり、重合時のジャケットからの熱伝達効率を低下せたりする。

【0012】これまで、重合トナーの製造工程において、スケールの付着防止等について、幾つかの方法が提案されているが、前記した問題の解決手段としては不満足なものである。例えば、特開平10-153878号

公報には、重合缶内での懸濁重合中に、重合缶内の気相部分の内壁に水または分散安定剤を混合した水系分散媒体を散布する方法が開示されている。この方法によれば、重合缶内の気相部分の重合缶内壁や付帯機器の内壁へのスケールの付着を抑制することができるが、液相部でのスケール防止効果はない。

【0013】特開平10-260553号公報には、親水性の有機溶媒を重合缶の内壁に接触させて、内壁に付着しているスケール中に浸透させ、次いで、水を内壁に噴き付けるなどの方法で接触させて、スケールを除去する方法が開示されている。スケールを洗浄除去した後、重合缶内に单量体と着色剤とを含有する組成物の分散液を投入して重合を行なう。この方法によれば、重合缶の内壁に付着したスケールを容易にかきおとすことができるが、液相部での反応系の不安定化やスケールの生成を防ぐ効果はない。

【0014】特開2001-188382号公報には、重合トナーの重合装置を構成する部材のうち、重合缶内の気相部に突出した部分の表面を、冷却媒体により冷却する方法が提案されている。この方法によれば、気相部に突出した部分に凝縮した未反応单量体の重合速度を低下させたり、突出した部分に付着した重合体粒子が乾燥するのを防いだりして、スケールが付着するのを抑制することができる。しかし、この方法は、液相部でのスケール防止効果はない。

【0015】即ち、これら公知の方法では、重合性单量体組成物の微細な液滴を含有する水系分散液の不安定性を解消したり、該水系分散液を重合缶内に投入する際、重合缶内の底部などに激突して液滴の不安定性が増大するのを緩和することができない。また、これらの方法では、重合中の液相部でのスケールの生成を防止または抑制することができない。

#### 【0016】

**【発明が解決しようとする課題】**本発明の目的は、水系分散媒体中に分散させた重合性单量体組成物の微小な液滴の安定性を損なうことなく、工業的規模で安定した重合操作が可能であり、しかも重合缶内でのスケールや凝集物の発生を顕著に抑制することができる重合トナーの製造方法を提供することにある。

【0017】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究した結果、少なくとも重合性单量体と着色剤とを含有する重合性单量体組成物を、分散安定剤を含有する第一水系分散媒体中に液滴として分散させた後、該液滴を含有する水系分散液に、0.1~5重量%の分散安定剤を含有する第二水系分散媒体を混合することにより、微小な液滴であっても、該液滴を含有する水系分散液の安定性を顕著に改善できることを見出した。

【0018】また、第二水系分散液の少なくとも一部を予め重合缶内の下部に溜めておき、その上から液滴を含有する水系分散液を投入した場合、落下による衝撃が緩

和されて、液滴の合一や破壊などの不都合を生じることが抑制される。さらに、第二水系分散液の少なくとも一部を、重合缶の内壁、重合缶内の付帯機器、またはこれら両方に散布しながら重合缶内に投入すると、スケールや凝集物の生成をより効果的に防ぐことができる。

【0019】このような方法によれば、小粒径で、球形度が高く、粒径分布がシャープな重合トナーを安定的かつ効率的に得ることができる。また、スケールや凝集物の生成を顕著に抑制することができ、さらには、重合缶壁の熱伝達係数を高く維持することができる。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

#### 【0020】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、少なくとも重合性单量体と着色剤とを含有する重合性单量体組成物を、分散安定剤を含有する水系分散媒体中に液滴として分散させた後、重合開始剤により重合して着色重合体粒子を生成させる工程を含む重合トナーの製造方法において、(1) 分散安定剤を含有する第一水系分散媒体(A)中で、少なくとも重合性单量体と着色剤とを含有する重合性单量体組成物の液滴を形成し、該液滴が分散した第一水系分散液(B)を調製する工程1、(2) 第一水系分散液(B)と0.1~5重量%の分散安定剤を含有する第二水系分散媒体(C)とを混合し、第一水系分散液(B)中の重合性单量体100重量部に対して、第二水系分散媒体(C)を10~150重量部の割合で含有する第二水系分散液(D)を調製する工程2、及び(3) 重合缶において、第二水系分散液(D)中に液滴として分散した重合性单量体組成物を、重合開始剤により重合して着色重合体粒子を生成させる工程3からなる一連の工程を含むことを特徴とする重合トナーの製造方法が提供される。

#### 【0021】

【発明の実施の形態】1. 重合性单量体組成物の液滴を含有する第一水系分散液

重合トナーは、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性单量体及び着色剤を含有する重合性单量体組成物を重合することにより得ることができる。重合に先立って、重合性单量体組成物を、分散安定剤を含有する水系分散媒体中に投入し、高剪断力を有する攪拌装置を用いて分散して、該重合性单量体組成物の液滴を造粒し、該液滴を含有する水系分散液を調製する。

【0022】コア・シェル型構造を有する重合トナーは、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性单量体及び着色剤を含有する重合性单量体組成物を懸濁重合することにより得られた着色重合体粒子をコアとし、該コアの存在下にシェル用重合性单量体を重合させることにより得ることができる。シェル用单量体が重合して形成される重合体層がシェルとなる。

#### 【0023】本発明の製造方法では、前記方法により重

合性单量体組成物の微小な液滴を含有する第一水系分散液を調製し、重合缶内での重合開始前に、該第一水系分散液と第二水系分散媒体とを混合して、第二水系分散液を調製する。

【0024】重合性单量体組成物には、重合性单量体と着色剤以外に、必要に応じて、架橋性单量体、マクロモノマー、分子量調整剤、帯電制御剤、離型剤、滑剤、分散助剤などの各種添加剤を含ませることができる。

#### 【0025】(1) 重合性单量体

10 結着樹脂を形成するための重合性单量体として、モノビニル单量体、架橋性单量体、マクロモノマー等を挙げることができる。この重合性单量体が重合され、重合体粒子中の結着樹脂成分となる。

【0026】モノビニル单量体としては、具体的には、ステレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル单量体；(メタ)アクリル酸；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボニル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリル酸の誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のモノオレフィン单量体；等が挙げられる。

【0027】モノビニル单量体は、単独で用いても、複数の单量体を組み合わせて用いてもよい。これらモノビニル单量体のうち、芳香族ビニル单量体単独、芳香族ビニル单量体と(メタ)アクリル酸の誘導体との組み合わせなどが好適に用いられる。

30 【0028】モノビニル单量体と共に、架橋性单量体及び架橋性重合体を用いるとホットオフセットが有効に改善される。架橋性单量体は、2個以上のビニル基を有する单量体である。具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、及びこれらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート等のジエチレン性不飽和カルボン酸エステル；N,N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル等のビニル基を2個有する化合物、ペンタエリスリートルトリアリルエーテルやトリメチロールプロパントリアクリレート等のビニル基を3個以上有する化合物等を挙げることができる。

【0029】架橋性重合体は、重合体中に2個以上のビニル基を有する重合体であり、具体的には、分子内に2個以上の水酸基を有するポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエスチル、ポリエチレングリコール等の重合体と、アクリル酸やメタクリル酸等の不飽和カルボン酸单量体を縮合反応することにより得られるエステルを挙げることができる。

【0030】これらの架橋性单量体及び架橋性重合体

は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。使用量は、モノビニル単量体100重量部に対して、通常10重量部以下、好ましくは0.01~7重量部、より好ましくは0.05~5重量部、特に好ましくは0.1~3重量部である。

【0031】モノビニル単量体と共にマクロモノマーを用いると、高温での保存性と低温での定着性とのバランスが良好になるので好ましい。マクロモノマーは、分子鎖の末端に重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を有するもので、数平均分子量が、通常1,000~30,000のオリゴマーまたはポリマーである。数平均分子量が上記範囲内にあると、マクロモノマーの溶融性を損なうことなく、定着性及び保存性が維持できるので好ましい。

【0032】マクロモノマー分子鎖の末端にある重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合としては、アクリロイル基、メタクリロイル基などを挙げることができ、共重合のし易さの観点からメタクリロイル基が好ましい。マクロモノマーは、前記モノビニル単量体を重合して得られる重合体のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有する重合体を与えるものが好ましい。

【0033】マクロモノマーの具体例としては、スチレン、スチレン誘導体、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を単独でまたは2種以上を重合して得られる重合体、ポリシロキサン骨格を有するマクロモノマーなどを挙げることができるが、これらの中でも、親水性のものが好ましく、特にメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルを単独で、あるいはこれらを組み合わせて重合して得られる重合体が好ましい。

【0034】マクロモノマーを使用する場合、その使用量は、モノビニル単量体100重量部に対して、通常0.01~10重量部、好ましくは0.03~5重量部、より好ましくは0.05~1重量部である。マクロモノマーの使用量が上記範囲内にあると、トナーの定着性を維持して、保存性が向上するので好ましい。

### 【0035】(2) 着色剤

着色剤としては、カーボンブラックやチタンホワイトなどのトナーの分野で用いられている各種顔料及び染料を使用することができる。黒色着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシンベースの染顔料類；コバルト、ニッケル、四三酸化鉄、酸化鉄マンガン、酸化鉄亜鉛、酸化鉄ニッケル等の磁性粒子；等を挙げることができる。カーボンブラックを用いる場合、一次粒径が20~40nmであるものを用いると良好な画質が得られ、また、トナーの環境への安全性も高まるので好ましい。カラートナー用着色剤としては、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤、シアン着色剤などを使用することができる。

【0036】イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、

アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物などが用いられる。具体的には、例えば、C. I. ピグメントイエロー3、12、13、14、15、17、62、65、73、74、83、90、93、95、97、109、110、111、120、128、129、138、147、155、168、180、181などがある。この他、ネフトールイエローS、ハンザイエローG、C. I. バットイエロー等が挙げられる。

【0037】マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン化合物、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物などがある。具体的には、例えば、C. I. ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48、48:2、48:3、48:4、57、57:1、58、60、63、64、68、81、81:1、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、149、163、166、169、170、177、184、185、187、202、206、207、209、220、251、254などが挙げられる。この他、C. I. ピグメントバイオレット19等が挙げられる。

【0038】シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物などが挙げられる。具体的には、例えば、C. I. ピグメントブルー1、2、3、6、7、15、15:1、15:2、15:3、15:4、16、17、60、62、66などがある。この他、フタロシアニンブルー、C. I. バットブルー、C. I. アッシュブルーなどが挙げられる。

【0039】これらの着色剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。着色剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.1~50重量部、好ましくは1~20重量部の割合で用いられる。

### 【0040】(3) 滑剤・分散助剤

着色剤のトナー粒子中への均一分散等を目的として、オレイン酸、ステアリン酸等の脂肪酸、脂肪酸とNa、K、Ca、Mg、Zn等の金属とからなる脂肪酸金属塩などの滑剤；シラン系またはチタン系カップリング剤等の分散助剤；などを使用してもよい。このような滑剤や分散剤は、着色剤の重量を基準として、通常1/1000~1/1程度の割合で使用される。

### 【0041】(4) 帯電制御剤

重合トナーの帯電性を向上させるために、各種の正帯電性または負帯電性の帯電制御剤を重合性単量体組成物中に含有させることができ。帯電制御剤としては、例えば、カルボキシル基または含窒素基を有する有機化合物の金属錯体、含金属染料、ニグロシン、帯電制御樹脂などが挙げられる。

【0042】具体的には、ボントロンN-01（オリエント化学工業社製）、ニグロシンベースEX（オリエント化学工業社製）、スピロンブラックTRH（保土ヶ谷化学工業社製）、T-77（保土ヶ谷化学工業社製）、ボントロンS-34（オリエント化学工業社製）、ボントロンE-81（オリエント化学工業社製）、ボントロンE-84（オリエント化学工業社製）、ボントロンE-89（オリエント化学工業社製）、ボントロンF-21（オリエント化学工業社製）、COPY CHARGE NX VP434（クラリアント社製）、COPY CHARGE NEG VP2036（クラリアント社製）、TNS-4-1（保土ヶ谷化学工業社製）、TN S-4-2（保土ヶ谷化学工業社製）、LR-147（日本カーリット社製）、コピーブルーPR（クラリアント社製）などの帶電制御剤；4級アンモニウム（塩）基含有共重合体、スルホン酸（塩）基含有共重合体等の帶電制御樹脂；等を挙げることができる。これらの中でも、帶電制御樹脂が好ましい。

【0043】帶電制御剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.01～10重量部、好ましくは0.1～10重量部の割合で用いられる。

#### 【0044】(5) 離型剤

オフセット防止または熱ロール定着時の離型性の向上などの目的で、離型剤を重合性単量体組成物中に含有させることができる。離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどのポリオレフィンワックス類；キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロウ、ホホバなどの植物系天然ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラクタムなどの石油系ワックスおよびその変性ワックス；フィッシャートロプショワックスなどの合成ワックス；ペンタエリスリトルテトラミリステート、ペンタエリスリトルテトラパルミテート、ジペンタエリスリトルヘキサミリステートなどの多官能エステル化合物；などが挙げられる。これらは、1種あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0045】これらのうち、合成ワックス、末端変性ポリオレフィンワックス類、石油系ワックス、多官能エステル化合物などが好ましい。多官能エステル化合物のなかでも示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピーク温度が30～200℃、好ましくは40～160℃、より好ましくは50～120℃の範囲にあるペンタエリスリトルエステルや、同吸熱ピーク温度が50～80℃の範囲にあるジペンタエリスリトルエステルなどの多官能エステル化合物を使用すると、トナーの定着性と剥離性とのバランス面で特に好ましい。

【0046】昇温時の吸熱ピーク温度が30～200℃の範囲にあるペンタエリスリトルエステルや同吸熱ピーク温度が50～80℃の範囲にあるジペンタエリスリ

トールエステルなどの多官能エステル化合物の中でも、分子量が1,000以上で、スチレン100重量部に対して25℃で5重量部以上溶解し、酸価が10mg/KOH以下のものは、トナーの定着温度低下に対して顕著な効果を示すのでより好ましい。吸熱ピーク温度は、ASTM D3418-82によって測定された値である。

【0047】離型剤の使用割合は、結着樹脂（重合性单量体）100重量部に対して、通常0.1～50重量部、好ましくは0.5～20重量部、より好ましくは1～10重量部である。

#### 【0048】(6) 重合開始剤

重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ジ-t-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシー-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシー-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシビラート、ジ-イソプロピルパーオキシジカルボネート、ジ-t-ブチルパーオキシソフタレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシー-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシソブチレート等の過酸化物類などを挙げることができる。また、これら重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤を使用することができる。

【0049】これらの中でも、使用される重合性单量体に可溶な油溶性の重合開始剤を選択することが好ましく、必要に応じて、水溶性の重合開始剤をこれと併用することもできる。重合開始剤は、重合性单量体100重量部に対して、通常0.1～20重量部、好ましくは0.3～15重量部、より好ましくは0.5～10重量部の割合で用いる。

【0050】重合開始剤は、重合性单量体組成物中に予め添加することができるが、懸濁重合の場合は、液滴形成工程終了後または重合反応の途中の懸濁液、乳化重合の場合は、乳化工程終了後または重合反応の途中の乳化液に直接添加することもできる。

#### 【0051】(7) 分子量調整剤

重合に際して、分子量調整剤を添加することが好ましい。分子量調整剤としては、例えば、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-4-チオール等のメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素等のハログン化炭化水素類；などを挙げることができる。分子量調整剤は、重合開始前、あるいは重合

途中に添加することができる。分子量調整剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部の割合で用いられる。

【0052】(8) 分散安定剤

本発明に用いる分散安定剤は、難水溶性金属化合物のコロイドを含有するものが好適である。難水溶性金属化合物としては、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、などの硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩；りん酸カルシウムなどのりん酸塩；酸化アルミニウム、酸化チタンなどの金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄の金属水酸化物；等を挙げることができる。これらのうち、難水溶性金属水酸化物のコロイドを含有する分散剤は、重合体粒子の粒径分布を狭くすることができ、画像の鮮明性が向上するので好適である。

【0053】難水溶性金属化合物のコロイドを含有する分散剤は、その製法による制限はないが、水溶性多価金属化合物の水溶液のpHを7以上に調整することによって得られる難水溶性の金属水酸化物のコロイド、特に水溶性多価金属化合物と水酸化アルカリ金属塩との水相中の反応により生成する難水溶性の金属水酸化物のコロイドを用いることが好ましい。難水溶性金属化合物のコロイドは、個数粒径分布D50（個数粒径分布の50%累積値）が0.5μm以下で、D90（個数粒径分布の90%累積値）が1μm以下であることが好ましい。

【0054】分散安定剤は、水系分散媒体に対して、一般に、濃度0.1～5重量%、好ましくは0.2～3重量%の割合で用いられる。分散安定剤の濃度が低すぎると、重合性単量体組成物の液滴が不安定になりやすく、スケールや重合凝集物が生成しやすくなる。分散安定剤の濃度が高すぎると、液滴が微細になりすぎたり、水系分散液の粘度が大きくなりすぎて重合安定性が低下する。

【0055】本発明においては、必要に応じて、水溶性高分子を含有する分散剤を用いることができる。水溶性高分子としては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等を例示することができる。本発明においては、界面活性剤を使用する必要はないが、帶電特性の環境依存性が大きくならない範囲で、懸濁重合を安定に行うために使用することができる。

【0056】(9) 第一水系分散媒体(A)の調製  
水系分散媒体としては、一般に、イオン交換水などの水が使用されるが、所望により、水に加えてアルコールなどを併用してもよい。水系分散媒体に、所定量の分散安定剤を投入し、攪拌することにより、分散安定剤を含有する第一水系分散媒体(A)を調製する。あるいは、水系分散媒体に水溶性多価金属化合物を溶解させた溶液と、水系分散媒体に水酸化アルカリ金属塩を溶解させた溶液とを混合して、水相中の反応により難水溶性金属水酸化物コロイドを生成させることにより、分散安定剤とし

て該コロイドを含有する第一水系分散媒体(A)を調製してもよい。

【0057】第一水系分散媒体(A)の使用割合は、重合性単量体100重量部に対して、通常150～1,000重量部、好ましくは250～500重量部である。この使用割合が少なすぎると、重合安定性が低下し、スケールや凝集物が発生しやすくなり、多すぎると、生産性が低下し、収量が少なくなる。

【0058】(10) 液滴を含有する第一水系分散液(B)の調製

重合性単量体、着色剤、その他の添加剤などを混合機を用いて混合し、必要に応じて、メディヤ型湿式粉碎機（例えは、ビーズミル）などを用いて湿式粉碎して、重合性単量体組成物を得る。重合性単量体組成物を、分散安定剤を含有する第一水系分散媒体(A)中に分散させ、攪拌し、単量体組成物の均一な液滴（体積平均粒径が50～1000μm程度の一次液滴）を形成する。重合開始剤の添加時期は、早期重合を避けるため、水系分散媒体中に液滴の大きさが均一になってからでよい。

【0059】第一水系分散媒体(A)中に重合性単量体組成物の液滴が分散した懸濁液に重合開始剤を添加混合し、さらに、高速回転剪断型攪拌機を用いて、液滴の粒径が目的とするトナー粒子に近い小粒径になるまで攪拌する。このようにして、微小な液滴（体積平均粒径が1～12μm程度程度の二次液滴）を含有する第一水系分散液(B)を調製する。

【0060】重合性単量体組成物の微小な液滴の体積平均粒径及び粒径分布は、重合トナーの体積平均粒径や粒径分布に影響する。液滴の粒径が大きすぎると、生成する重合トナー粒子が大きくなり、画像の解像度が低下するようになる。液滴の粒径分布が広いと、定着温度のばらつきが生じ、カブリ、トーナーフィルミングの発生などの不具合が生じるようになる。したがって、液滴は、予定しているトナー粒子の大きさまで小さくするように造粒することが望ましい。

【0061】重合性単量体組成物の液滴の体積平均粒径は、通常1～12μm、好ましくは2～10μm、より好ましくは3～8μmである。高精細な画像を得るために、特に小粒径の重合トナーとする場合には、液滴の体積平均粒径を好ましくは2～9μm、より好ましくは3～8μm、さらには、3～7μm程度にすることが望ましい。重合性単量体組成物の液滴の粒径分布（体積平均粒径／数平均粒径）は、通常1～3、好ましくは1～2.5、より好ましくは1～2である。特に微細な液滴を造粒する場合には、高速回転する回転子と、それを取り囲み、かつ小孔または櫛歯を有する固定子との間隙に、単量体組成物を含有する水系分散媒体を流通させる方法が好適である。

【0062】重合性単量体として前述のモノビニル単量体の中から1種以上を選択するが、トナーの定着温度を

下げるには、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が通常 80 ℃以下、好ましくは 40 ~ 80 ℃、より好ましくは 50 ~ 70 ℃程度の重合体を形成し得る単量体または単量体の組み合わせを選択することが好ましい。本発明において、結着樹脂を構成する共重合体の  $T_g$  は、使用的単量体の種類と使用割合に応じて算出される計算値（計算  $T_g$ ）である。

#### 【0063】2. 重合トナーの製造方法

従来法によれば、重合性単量体組成物の微小な液滴が分散した第一水系分散液(B)を重合缶(重合反応器)内に投入して重合させる。これに対して、本発明においては、第一水系分散液(B)を第二水系分散媒体(C)と混合して、第二水系分散液(D)を調製してから、重合を行う。第二水系分散液(D)の調製方法を工夫することにより、より安定に重合反応を行なうことができる。

#### 【0064】(1) 分散安定剤を含有する第二水系分散媒体(C)

第二水系分散媒体(C)は、前記第一水系分散媒体(A)と同じにして調製することができる。即ち、分散安定剤として、重合性単量体組成物を分散させるために使用したのと同じものを使用することができる。それらの中でも、水溶性多価金属化合物と水酸化アルカリ金属塩との水相中の反応により生成する難水溶性の金属水酸化物のコロイド（例えば、水酸化マグネシウムコロイド）が好ましい。このようなコロイド溶液を調製するには、水系分散媒体に水溶性多価金属化合物を溶解させた溶液と、水系分散媒体に水酸化アルカリ金属塩を溶解させた溶液とを混合して、水相中での反応により難水溶性金属水酸化物コロイドを生成させる方法を採用することが好ましい。

【0065】第二水系分散媒体(C)における分散安定剤の濃度は、0.1 ~ 5 重量%、好ましくは 0.2 ~ 3 重量%である。第二水系分散媒体(C)中での分散安定剤の濃度が低すぎると、第一水系分散液(B)の安定性を向上させる作用が不十分となり、スケールや凝集物の生成を抑制する効果が小さくなる。一方、分散安定剤の濃度が高すぎると、重合トナーの粒度分布がブロードになったり、第二水系分散液(D)の粘度が大きくなりすぎて不安定化するおそれがある。

#### 【0066】(2) 工程1

本発明の製造方法における工程1は、前述の第一水系分散液(B)を調製する工程である。即ち、工程1は、分散安定剤を含有する第一水系分散媒体(A)中で、少なくとも重合性単量体と着色剤とを含有する重合性単量体組成物の液滴を形成し、該液滴が分散した第一水系分散液(B)を調製する工程である。

#### 【0067】(3) 工程2

本発明の製造方法における工程2は、第一水系分散液(B)と 0.1 ~ 5 重量%の分散安定剤を含有する第二水系分散媒体(C)とを混合し、第一水系分散液(B)中の重合性単量体 100 重量部に対して、第二水系分散媒体(C)

を 10 ~ 150 重量部の割合で含有する第二水系分散液(D)を調製する工程である。

【0068】第一水系分散液(B)中では、第一水系分散媒体(A)中に含まれていた分散安定剤が微小な液滴の周囲に付着するなどして消費されており、そこに、分散安定剤を含有する第二水系分散媒体(C)を存在させると、新たな分散安定剤によって液滴の安定性が増大する。これに対して、最初に使用する第一水系分散媒体(A)中の分散安定剤の濃度を増大させたのでは、重合性単量体組成物の液滴が微小になりすぎたり、粘度の増大が大きくなる。

【0069】第二水系分散液(D)の調製方法には、様々な態様がある。第二水系分散液(D)を調製する方法として、混合用容器または混合装置などで、第一水系分散液(B)と第二水系分散媒体(C)とを混合して第二水系分散液(D)を調製した後、第二水系分散液(D)を重合缶内に投入する方法がある。

【0070】他の方法として、第一水系分散液(B)と第二水系分散媒体(C)とを重合缶内に投入することにより、重合缶内で第二水系分散液(D)を調製する方法がある。第一水系分散液(B)と第二水系分散媒体(C)とは、同時に、または別々に重合缶内に投入することができる。

【0071】重合缶内への投入は、上部からの投入だけではなく、下部から配管を通して投入してもよい。第二水系分散液(C)を重合缶内に投入した後、第一水系分散液(B)を重合缶内に投入することにより、重合缶内で第二水系分散液(D)を調製することが好ましい。

【0072】また、混合用容器や混合装置などを用いて、第一水系分散液(B)と第二水系分散媒体(C)の一部とを混合して水系分散液(D1)を調製し、そして、第二水系分散媒体(C)の残部を重合缶内に投入した後、該水系分散液(D1)を重合缶内に投入することにより、重合缶内で第二水系分散液(D)を調製する方法を採用することができる。

【0073】これらの方法において、重合缶内に投入される第二水系分散媒体(C)の少なくとも一部を、重合缶の内壁、重合缶内の付帯機器、またはこれら両方に散布しながら重合缶内に投入することが、スケールの生成と付着を防止する上で好ましい。

【0074】さらに、重合缶内に投入した第二水系分散媒体(C)の少なくとも一部を重合缶内の下部に溜めておいてから、第一水系分散液(B)または水系分散液(D1)を重合缶内に投入することが、重合缶上部から第一水系分散液(B)または水系分散液(D1)を投入する際の衝撃を緩和する上で好ましい。

【0075】分散安定剤を含有する第二水系分散媒体(C)の少なくとも一部は、予め重合缶内に投入し、その下部に溜めておくことが好ましいが、その投入方法については、特に限定されず、重合缶の上部から投入してもよいし、下部から配管を用いて投入してもよい。好まし

い投入方法としては、第二水系分散媒体(C)を重合缶内に散布(噴霧)する方法が挙げられる。

【0076】噴霧方法について、具体的に図面を参照しながら説明する。図1は、重合缶の断面図である。重合缶(重合反応器)1には、温度調節のためのジャケット2、攪拌翼を回転させるためのモータ3、攪拌翼4、重合性単量体組成物の液滴を含有する水系分散液(B)の投入口9、反応液(スラリー)などを排出するための配管10などが配置されている。ジャケットには、熱媒または冷媒を通して、重合缶内の温度調節を行なう。熱媒としては、温水が好ましい。重合缶1内にシャワーノズル6を配置して、配管5からの第二水系分散媒体(C)を重合缶1内に噴霧できるようにしている。

【0077】第二水系分散媒体(C)は、シャワーノズル6から重合缶の内壁、攪拌翼、またはこれら両方に噴霧しながら重合缶内に投入する。図1では、噴霧液7は、重合缶1内の上部(気相部)に向けて噴霧され、上部の内壁を濡らしているが、噴霧する方向を側壁や攪拌翼の方向に変えてよい。図1に示す噴霧方向によれば、重合缶の上部内壁に噴霧した水系分散媒体(C)は、やがて側壁を伝わって、下部にまで到達する。このようにして、重合缶の内壁や攪拌翼などを第二水系分散媒体(C)によって濡らしておくことにより、スケールの付着を効果的に抑制することができる。

【0078】本発明の製造方法では、重合缶1内に投入した第二水系分散媒体(C)を重合缶1の下部に溜めておくことが好ましい。重合缶1の下部に溜めておいた第二水系分散媒体(C)8が、重合性単量体組成物の液滴を含有する第一水系分散液(B)を例えれば投入口9から重合缶内に投入する際、落下による衝撃を緩和する。重合缶1内の下部に第二水系分散媒体(C)が溜められていないと、第一水系分散液(B)が重合缶の底部などに直接衝突するため、液滴の合一や破壊などの好ましくない現象が生じやすい。

【0079】第二水系分散媒体(C)を重合缶の下部に溜めるには、その投入量を調整することが必要である。第二水系分散媒体(C)の少量を噴霧しただけでは、第一水系分散液(B)の投入時の衝撃を緩和し得るだけの量を重合缶の下部に溜めておくことは困難である。

【0080】本発明では、分散安定剤を含有する第二水系分散媒体(C)を、重合性単量体100重量部に対して、10～150重量部の割合で使用する。この割合は、好ましくは15～130重量部、より好ましくは20～100重量部である。第二水系分散媒体(C)の使用割合を上記範囲内に調整することにより、十分な量の第二水系分散媒体(C)を重合缶内の下部に溜めておくことができる。

【0081】第二水系分散媒体(C)の投入量が少なすぎると、重合缶の下部に溜まる液量が少なすぎることになり、第一水系分散液(B)を重合缶の上部から投入する方

法を採用する場合、その落下時の衝撃を十分に緩和することができず、スケールの付着や凝集物の生成を抑制することが困難になる。また、第一水系分散媒体(C)の投入量が少なすぎると、重合缶の内壁や攪拌翼を十分に濡らすことができず、第一水系分散液(B)の付着が生じ、ひいてはスケールが生成しやすくなる。重合缶内への第二水系分散媒体(C)の投入量が多すぎると、収率が低下したり、あるいは重合反応の効率が低下することがある。

10 【0082】予め第一水系分散液(B)と第二水系分散媒体(C)とを混合してから重合缶内に投入する場合には、液滴の安定性が改善された第二水系分散液(D)が生成しているため、これを重合缶の上部から投入しても、液滴の合一や破壊などが緩和される。重合反応系の安定性の観点からは、第二水系分散液(D)を重合缶の下部から配管を通して投入することが好ましい。

【0083】前記の各種方法の中でも、第一水系分散液(B)の重合缶上部からの投入による衝撃を緩和し、スケールや凝集物の生成を抑制する観点から、第一水系分散液(B)を重合缶内に投入する前に、第二水系分散媒体(C)を、重合性単量体100重量部に対して、10～150重量部の割合で重合缶内に投入して、該第二水系分散媒体(C)を重合缶の下部に溜めておく方法がこのましい。さらに、その際、第二水系分散媒体(C)を、重合缶の内壁、重合缶内の付帯機器、またはこれら両方に散布しながら重合缶内に投入する方法を採用することが好ましい。

【0084】(4)工程3  
上記工程2の後、重合缶内において、第二水系分散液(D)中に液滴として分散した重合性単量体組成物を、重合開始剤により重合して着色重合体粒子を生成させる。重合温度は、通常5～120℃、好ましくは35～95℃である。重合温度が低すぎると、触媒活性が高い重合開始剤を用いなければならないので、重合反応の管理が困難になる。重合温度が高すぎると、離型剤などの低温で溶融する添加剤を含む場合、これが重合トナー表面にブリードし、保存性が悪くなることがある。

【0085】この重合工程において、所望により、シャワーノズル6から連続的または間欠的に水系分散媒体(C)若しくは水を噴霧して、重合缶の気相部にある上部内壁やその他の付属装置を湿潤状態に保持することができる。

【0086】工程3の後、反応混合物(スラリー)から着色重合体粒子を回収して、重合トナーとすることができる。コア・シェル型構造を有する重合体粒子(カプセルトナー)を得るには、次の工程4を附加させる。

【0087】(5)工程4  
本発明では、前記工程で生成した着色重合体粒子をコア粒子とし、該コア粒子の存在下にシェル用重合性単量体を重合することにより、コア粒子を被覆する重合体層を

形成させて、コア・シェル型重合体粒子（即ち、カプセルトナー）を生成させることができる。シェル用重合性单量体を重合反応系に添加する際に、水溶性の重合開始剤を添加すると、コア・シェル型構造を有する重合体粒子が生成しやすくなる。

【0088】シェル用重合性单量体としては、コア粒子を構成する重合体成分のガラス転移温度 ( $T_g$ ) より高い  $T_g$  を有する重合体を形成するものを使用すると、トナーの保存性を改善することができる。一方、コア粒子を構成する重合体成分の  $T_g$  を低く設定することにより、重合トナーの定着温度を下げたり、溶融特性を改善したりすることができ、それによって、印字（複写、印刷など）の高速化やフルカラー化、OHP（オーバーヘッドプロジェクター）透過性などに好適に対応することができる。

【0089】コア粒子及びシェルを形成するための重合性单量体としては、前述のモノビニル系单量体などの中から好ましいものを適宜選択することができる。カプセルトナーに用いるコア用重合性单量体としては、 $T_g$  が通常60℃以下、好ましくは40～60℃の重合体を形成し得るもののが好適である。コア粒子を形成する重合体成分のガラス転移温度が高すぎると定着温度が高くなり、低すぎると保存性が低下する。コア用重合性单量体は、ガラス転移温度を調整するために、2種以上の单量体を組み合わせて使用することが多い。重合体の  $T_g$  は、使用する重合性单量体の種類と使用割合に応じて算出される計算値（計算  $T_g$ ）である。

【0090】コア用重合性单量体とシェル用重合性单量体との重量比は、通常40/60～99.9/0.1、好ましくは60/40～99.7/0.3、より好ましくは80/20～99.5/0.5である。シェル用重合性单量体の割合が過小であると、保存性の改善効果が小さく、過大であると、定着温度の低減効果が小さくなる。

【0091】シェル用重合性单量体により形成される重合体の  $T_g$  は、通常50℃超過120℃以下、好ましくは60℃超過110℃以下、より好ましくは80℃超過105℃以下である。コア用重合性单量体から形成される重合体とシェル用重合性单量体から形成される重合体との間の  $T_g$  の差は、好ましくは10℃以上、より好ましくは20℃以上、特に好ましくは30℃以上である。シェル用重合性单量体としては、スチレンやメチルメタクリレートなどの  $T_g$  が80℃を越える重合体を形成する单量体を、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することが好ましい。

【0092】シェル用重合性单量体は、コア粒子の平均粒径よりも小さな液滴として重合反応系に添加することが好ましい。シェル用重合性单量体の液滴の粒径が大きすぎると、コア粒子の周囲に重合体層が均一に形成され難くなる。シェル用重合性单量体を小さな液滴とするに

は、シェル用重合性单量体と水系分散媒体との混合物を、例えば、超音波乳化機などを用いて、微分散処理を行い、得られた分散液を反応系に添加すればよい。シェル用重合性单量体が、20℃の水に対する溶解度が0.1重量%以上の比較的水溶性の单量体（例えば、メチルメタクリレート）である場合には、コア粒子の表面に比較的速やかに移行しやすいので、微分散処理を行う必要はないが、均一なシェルを形成する上で、微分散処理を行うことが好ましい。シェル用重合性单量体が、20℃の水に対する溶解度が0.1重量%未満の单量体（例えば、スチレン）の場合には、微分散処理を行うか、あるいは20℃の水に対する溶解度が5重量%以上の有機溶媒（例えば、アルコール類）を反応系に加えることにより、コア粒子の表面に移行しやすくなることが好ましい。

【0093】シェル用重合性单量体には、帯電制御剤を加えることができる。帯電制御剤としては、前述したコア粒子製造に使用するのと同様のものが好ましく、使用する場合には、シェル用重合性单量体100重量部に対して、通常、0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部の割合で用いられる。

【0094】コア・シェル型構造の重合トナーを製造するには、コア粒子を含有する懸濁液中に、シェル用重合性单量体またはその水系分散液を一括的、または連続的もしくは断続的に添加する。シェル用重合性单量体を添加する際に水溶性のラジカル開始剤を添加することがシェルを形成する上で好ましい。シェル用重合性单量体の添加の際に水溶性重合開始剤を添加すると、シェル用重合性单量体が移行したコア粒子の外表面近傍に水溶性重合開始剤が進入し、コア粒子表面に重合体（シェル）を形成しやすくなると考えられる。

【0095】水溶性重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド]等のアゾ系開始剤などを挙げることができる。水溶性重合開始剤の量は、シェル用重合性单量体100重量部に対して、通常0.1～50重量%、好ましくは1～20重量%である。

【0096】シェルの平均厚みは、通常0.001～1.0 μm、好ましくは0.003～0.5 μm、より好ましくは0.005～0.2 μmである。シェル厚みが大きすぎると定着性が低下し、小さすぎると保存性が低下する。重合法トナーのコア粒子径、及びシェルの厚みは、電子顕微鏡により観察できる場合は、その観察写真から無作意に選択した粒子の大きさ及びシェル厚みを直接測ることにより得ることができ、電子顕微鏡でコアとシェルとを観察することが困難な場合は、コア粒子の粒径と、シェルを形成する重合性单量体の使用量から

算定することができる。

### 【0097】3. 重合トナー

本発明の製造方法により得られる重合トナー（コア・シェル型構造を有するカプセルトナーを含む）の体積平均粒径（ $d_v$ ）は、通常 $1\sim12\mu m$ 、好ましくは $2\sim1$  $\mu m$ 、より好ましくは $3\sim10\mu m$ である。解像度を高めて高精細な画像を得る場合には、トナーの体積平均粒径を好ましくは $2\sim9\mu m$ 、より好ましくは $3\sim8\mu m$ 、特に好ましくは $3\sim7\mu m$ にまで小さくすることが特に望ましい。

【0098】本発明の重合トナーの体積平均粒径（ $d_v$ ）／個数平均粒径（ $d_p$ ）で表される粒径分布は、通常 $1\sim7$ 以下、好ましくは $1\sim5$ 以下、より好ましくは $1\sim3$ 以下である。重合トナーの体積平均粒径（ $d_v$ ）が大きすぎると、解像度が低下しやすくなる。重合トナーの粒径分布（ $d_v/d_p$ ）が大きいと、大粒径の重合トナーの割合が多くなり、解像度が低下しやすくなる。

【0099】本発明の重合トナーは、粒子の絶対最大長を直徑とした円の面積（ $S_c$ ）を粒子の実質投影面積（ $S_r$ ）で割った値（ $S_c/S_r$ ）で表わされる球形度（ $S_c/S_r$ ）が、好ましくは $1\sim1.3$ 、より好ましくは $1\sim1.2$ である。実質的に球形の重合トナーを用いると、感光体上のトナー像の転写材への転写効率が向上する。

### 【0100】4. 現像剤

本発明の重合トナーは、各種現像剤のトナー成分として使用することができるが、非磁性一成分現像剤として使用することが好ましい。本発明の重合トナーを非磁性一成分現像剤とする場合には、必要に応じて外添剤を混合することができる。外添剤としては、流動化剤や研磨剤などとして作用する無機粒子や有機樹脂粒子が挙げられる。

【0101】無機粒子としては、例えば、二酸化ケイ素（シリカ）、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムなどが挙げられる。有機樹脂粒子としては、メタクリル酸エステル重合体粒子、アクリル酸エステル重合体粒子、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体粒子、スチレン-アクリル酸エステル共重合体粒子、コアガスチレン重合体でシェルがメタクリル酸エステル共重合体で形成されたコア・シェル型粒子などが挙げられる。

【0102】これらの中でも、無機酸化物粒子が好ましく、二酸化ケイ素が特に好ましい。無機微粒子表面を疎水化処理することができ、疎水化処理された二酸化ケイ素粒子が特に好適である。外添剤は、2種以上を組み合わせて用いてもよく、外添剤を組み合わせて用いる場合には、平均粒子径の異なる無機粒子同士または無機粒子と有機樹脂粒子とを組み合わせる方法が好適である。外添剤の量は、特に限定されないが、重合トナー100重

量部に対して、通常 $0.1\sim6$ 重量部である。外添剤を重合トナーに付着させるには、通常、重合トナーと外添剤とをヘンシェルミキサーなどの混合機に入れて攪拌する。

### 【0103】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、部及び%は、特に断りのない限り、重量基準である。物性及び特性などの測定法は、以下のとおりである。

【0104】(1) 重合性単量体組成物の液滴の粒径水系分散媒体中での重合性単量体組成物の液滴の体積平均粒径（ $d_v$ ）、並びに体積平均粒径（ $d_v$ ）と個数平均粒径（ $d_p$ ）との比（ $d_v/d_p$ ）で表わされる粒径分布は、粒径分布測定装置（SALD2000A型、島津製作所株式会社製）により測定した。粒径分布の測定は、屈折率 $1.55\sim0.20i$ 、超音波照射時間5分間の条件で行なった。

【0105】(2) 重合体粒子の粒径及び粒径分布  
20 重合体粒子の体積平均粒径（ $d_v$ ）、並びに体積平均粒径（ $d_v$ ）と個数平均粒径（ $d_p$ ）との比（ $d_v/d_p$ ）で表わされる粒径分布は、マルチサイザー（コールター社製）により測定した。このマルチサイザーによる測定は、アパー-チャ-径 $100\mu m$ 、媒体イソトン、濃度 $10\%$ 、測定粒子個数 $100,000$ 個の条件で行なった。

### 【0106】(3) 球形度

重合体粒子の球形度（ $S_c/S_r$ ）は、重合体粒子の電子顕微鏡写真を撮影して、その写真を画像処理解析装置ルーゼックスIID〔(株)ニレコ製〕により、フレーム面積に対する粒子の面積率=最大 $2\%$ 、トータル処理粒子数=100個の条件で、最大外周円の面積（ $S_c$ ）を実質断面積（ $S_r$ ）で割った値を測定し、その測定値を平均した値である。

### 【0107】(4) 凝集物量

懸濁重合反応の終了後、ポンプを用いて重合缶からスラリーをスラリータンクに搬送した。搬送後に重合缶の底部に残った凝集物を回収し、乾燥させた後、その重量を秤量した。凝集物の重量を $a$ とする。重合処方から計算される全固形分重量（100%完全に反応が終了したとして）を $b$ とする。式「凝集物量=（ $a/b$ ）×100」により凝集物量（重量%）を算出した。同じ重合缶で連続的に数バッチの懸濁重合を行なった場合には、その平均値（単位=重量%/バッチ）を求めた。

### 【0108】(5) スケール量

反応缶から凝集物を搬出した後、ウォタージェットで管壁等に付着したスケールを落とし、落下したスケールを集め、乾燥させた後、その重量を秤量した。スケールの重量を $A$ とする。重合処方から計算される全固形分重量（100%完全に反応が終了したとして）を $B$ とする。

式「凝集物量 = (A / B) × 100」によりスケール量(重量%)を算出した。同じ重合缶で数バッチの懸濁重合を行なった場合には、その平均値(単位=重量%/バッチ)を算出した。

【0109】(6) 重合管壁の熱伝達係数  
重合缶の外周に配置されたジャケットのイン側及びアウト側の水温を測定し、ジャケットと接触する重合缶の缶壁の面積とジャケットに流れる水の流量をそれぞれ算定し、それらの値に基づいて熱伝達係数を算出した。

【0110】[実施例1]

#### 1. コア用重合性单量体組成物の調製

スチレン80.5部、n-ブチルアクリレート19.5部、ジビニルベンゼン0.5部、及びポリメタクリル酸エステルマクロモノマー(東亜合成化学工業社製、商品名「AA6」、Tg=94°C)0.5部からなるコア用重合性单量体(計算Tg=約55°C)、カーボンブラック(三菱化学社製、商品名「#25」)7部、帶電制御樹脂(藤倉化成工業社製、商品名「FCF626N」；スルホン酸基含有アクリルアミド单量体7%を含むスチレン系樹脂)1部、及びt-オクチルメルカプタン1.0部を、通常の攪拌装置で攪拌し、混合した後、メディア型分散機により、さらに均一分散した。さらに、ジベンタエリスリトールヘキサミリステート(25°Cでのスチレンに対する溶解度=10g/100g以上、吸熱ピーク温度=65°C、分子量=1514)10部を添加、混合、溶解して、コア用重合性单量体組成物を得た。重合性单量体組成物の調製は、すべて室温で行なった。

#### 【0111】2. 第一水系分散媒体の調製

イオン交換水250部に塩化マグネシウム9.5部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム5.8部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド(難水溶性の金属水酸化物コロイド)を含有する水系分散媒体を調製した。この水系分散媒体の調製は、すべて室温で行なった。上記コロイドの粒径分布をSALD粒径分布測定器(島津製作所)で測定したところ、粒径は、D50(個数粒径分布の50%累積値)が0.36μmで、D90(個数粒径分布の90%累積値)が0.80μmであった。

#### 【0112】3. 液滴形成工程

上記により得られた水酸化マグネシウムコロイドを含有する水系分散媒体に、室温で、上記重合性单量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌した。その後、重合開始剤としてt-オクチルパーオキシ-2-エチルヘキサンオエート(日本油脂社製、商品名「パーオクチルO」)5部を添加後、エバラマイルダー(荏原製作所社製)を用いて15,000rpmの回転数で30分間高剪断攪拌して、重合性单量体組成物の液滴を形成した。重合性单量体組成物の液滴を含有する第一水系分散媒体を「第一水系分散液」と呼ぶ。

#### 【0113】4. シェル用重合性单量体の水分散液の調

#### 製

室温で、メチルメタクリレート(計算Tg=105°C)1部と水100部を超音波乳化機にて微分散化処理して、シェル用重合性单量体の水分散液を得た。シェル用重合性单量体の液滴の粒径は、得られた液滴を1%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液中に濃度3%で加え、マイクロトラック粒径分布測定器で測定したところ、D90が1.6μmであった。

#### 【0114】5. 第二水系分散媒体の調製

10 イオン交換水39.64部に塩化マグネシウム1.51部を溶解した水溶液に、イオン交換水7.93部に水酸化ナトリウム(水酸化アルカリ金属)0.92部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド(難水溶性の金属水酸化物コロイド)を含有する第二水系分散媒体(水酸化マグネシウムコロイドの濃度=3.9重量%)50部を調製した。以下、この第二水系分散媒体を単に「コロイド溶液」と呼ぶ。このコロイド溶液(コロイド濃度=1.4重量%)50部は、前記コア用重合性单量体100部に対する部数である。

20 【0115】下部に攪拌機を備えたステンレス製反応缶の上部に1.0mmφの吐出口を有するシャワーノズルを配置した。このシャワーノズルから、コロイド溶液50部を反応缶内の上部から噴霧して、缶内壁及び攪拌翼を濡らし、そして重合缶の下部に溜めた。

#### 【0116】6. 懸濁重合

下部にコロイド溶液を溜めた反応缶の上部から、重合性单量体組成物の液滴を含有する第一水系分散液を投入した。この時、反応缶の下部に溜まったコロイド溶液が第一水系分散液の落下による衝撃を緩和していた。また、第二水系分散媒体(コロイド溶液)と第一水系分散液との混合物からなる第二水系分散液は、液滴が安定して分散している安定性に優れた分散液であった。

【0117】重合缶内の温度を90°Cに昇温して重合応を開始し、重合転化率がほぼ100%に達したときに、サンプリングし、生成した着色重合体粒子の粒径を測定した。その結果、着色重合体粒子の体積平均粒径(dv)は、6.4μmであり、体積平均粒径(dv)/個数平均粒径(dp)は、1.18であった。

【0118】次に、前記シェル用重合性单量体の水分散液、及び水溶性開始剤(和光純薬社製、商品名:VA086)0.3部を蒸留水65部に溶解し、これを反応器に入れ、3時間重合を継続した後、反応を停止し、重合体粒子を含有するpH9.5の反応液(スラリー)を得た。

【0119】上記により得た重合体粒子を含有する反応液を排出し、そして重合缶の底部に沈んでいる凝集物を取り出し、乾燥後、秤量した。また、重合缶の缶壁及び攪拌器に付着しているスケールをウォータージェットで洗い流して、スケールを集め、乾燥後、秤量した。

【0120】重合缶の外周に配置されたジャケットのイ

ン側及びアウト側の水温とジャケットの缶壁に接触する面積とジャケットに流れる水量から算出した熱伝導率(1回目)は、 $0.37 \text{ kW}/\text{°C} \cdot \text{m}^2$ であった。

【0121】同じ重合缶を用いて、同じ重合反応を5回繰り返した。5回の重合を通して凝集物量の平均値は、0.1%/バッチであった。また、スケール量の平均値は、0.6%/バッチであり、安定して重合トナーを製造することができた。一方、5回目の熱伝達係数は、 $0.34 \text{ kW}/\text{°C} \cdot \text{m}^2$ とそれほど低下せず、スケールの影響は少なかった。

#### 【0122】7. 回収工程

生成重合体粒子を含有するスラリーを室温で攪拌しながら、硫酸により系のpHを4以下にして酸洗浄を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化し、水洗浄を行った。その後、再度、脱水と水洗浄を、室温で数回繰り返し行って、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて45°Cで一夜乾燥を行い、コア・シェル型構造を有する重合体粒子を得た。

#### 【0123】8. 重合トナー

得られた重合体粒子の体積平均粒径( $d_v$ )は $6.5 \mu \text{m}$ であり、体積平均粒径( $d_v$ )／個数平均粒径( $d_p$ )は1.16であった。シェル用重合性单量体量とコア粒径から算定したシェル厚は、 $0.03 \mu \text{m}$ であった。重合体粒子の球形度( $S_c/S_r$ )は、1.2であった。示差走査熱量計(DSC)測定による重合体粒子のガラス転移温度は、63°Cであった。

#### 【0124】9. 非磁性一成分現像剤

\* 上記により得られたコア・シェル型重合体粒子100部に、室温で、疎水化処理したコロイダルシリカ(商品名: RX300 [日本エロジル社製])0.6部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて攪拌して、非磁性一成分現像剤を調製した。このようにして得られた非磁性一成分現像剤を用いて画像評価を行なったところ、画像濃度が1.42と高く、かつ、カブリやムラの無い、解像度の極めて良好な画像が得られた。

【0125】[実施例2] 第二水系分散媒体(コロイド溶液)のコロイド濃度を1.4重量%から4.0重量%に変え、かつ、その投入量を50部から20部に変えたこと以外は、実施例1と同様に操作した。結果を表1に示す。

【0126】[実施例3] 第二水系分散媒体(コロイド溶液)のコロイド濃度を1.4重量%から0.5重量%に変え、かつ、その投入量を50部から100部に変えたこと以外は、実施例1と同様に操作した。結果を表1に示す。

【0127】[比較例1] 第二水系分散媒体(コロイド溶液)の投入量を50部から5部に変えたこと以外は、実施例1と同様に操作した。結果を表1に示す。

【0128】[比較例2] 重合缶内に投入する第二水系分散媒体(コロイド溶液)50部をイオン交換水50部に変えたこと以外は、実施例1と同様に操作した。結果を表1に示す。

#### 【0129】

#### 【表1】

\*

	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
予め重合缶に投入する水系分散媒体					
Mg(OH) <sub>2</sub> 濃度(重量%)	1.4	4.0	0.5	1.4	0
投入量(部)	50	20	100	5	50
重合缶壁の熱伝達係数(KW/°C·m <sup>2</sup> )					
1バッチ目	0.37	0.37	0.38	0.34	0.33
5バッチ目	0.34	0.31	0.36	0.18	0.20
連続5バッチ中のスケール量(重量%/バッチ)	0.6	0.9	0.3	5.6	5.1
連続5バッチ中の凝集物量(重量%/バッチ)	0.1	0.3	0.1	4.0	2.9

#### 【0130】

【発明の効果】本発明によれば、水系分散媒体中に分散させた重合性单量体組成物の液滴の安定性を損なうことなく、工業的規模での安定した重合操作が可能であり、しかも重合缶内でのスケールや凝集物の発生を顕著に抑

制することができる重合トナーの製造方法が提供され。本発明の製造方法によれば、不安定な微小液滴を含有する水分散液の安定性を向上させることができる。

【0131】また、本発明の製造方法によれば、不安定な液滴を含有する水系分散液であっても、重合缶内への

投入時に、予め溜めてある水系分散媒体により落下による衝撃が緩和されて、液滴の合一や破壊などの不都合を生じることが抑制される。

【0132】本発明の製造方法によれば、小粒径で、球形度が高く、粒径分布がシャープな重合トナーを安定的かつ効率的に得ることができる。また、本発明の製造方法によれば、重合缶内壁などへのスケールの付着を抑制することができるので、重合缶壁の熱伝達係数を高く維持することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の製造方法に使用される重合缶の一例を示す断面図である。

\* 【符号の説明】

- 1 : 重合缶
- 2 : ジャケット
- 3 : 搅拌装置のモータ
- 4 : 搅拌翼
- 5 : 水系分散媒体の配管
- 6 : シャワーノズル
- 7 : 噴霧液
- 8 : 重合缶の下部に溜まった水系分散媒体
- 9 : 投入口
- 10 : 排出用の配管

\*

【図1】

